

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-004175
(43)Date of publication of application : 13.01.1977

(51)Int.Cl. H01L 21/31
H01L 33/00
H01L 47/00

(21)Application number : 50-080014 (71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 30.06.1975 (72)Inventor : MITSUYOSHI TADAHICO
KURIHARA YASUTOSHI
KOSUGI TETSUO

(54) GROUPS III-V COMPOUNDS SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the performance of the groups III-V compounds semiconductor device including Ga, by using a glass film including Ga as a passivation film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(4,000円) 特 許 願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)
昭和50年6月30日

特許庁長官 殿

発 明 の 名 称 III-V族化合物半導体装置

特許請求の範囲に記載された発明の数(3)

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
氏 名 株式会社日立製作所 日立研究所内
三 吉 忠 彦 (ほか2名)

特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
名 称 (510)株式会社日立製作所
代 表 者 吉 山 博 吉

代 理 人

居 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社日立製作所
電話東京 270-2111(大代表)
氏 名 (6189)年 理 士 高 橋 明 夫

50 080014

明 細 書

発 明 の 名 称 III-V族化合物半導体装置

特許請求の範囲

- III族元素としてガリウムを含むIII-V族化合物からなる半導体基体と、半導体基体に接触した一対の主電極と、半導体基体表面を被覆するガラス層とを具備するものにおいて、上記ガラス層がガリウムを含むガラスで形成されていることを特徴とするIII-V族化合物半導体装置。
- 上記ガラス層が硼硅酸系ガラス、硅酸鉛系ガラス、硼硅酸亜鉛系ガラス及び硼硅酸ビスマス系ガラスから選ばれたガラスで形成され、0.1原子%以上のガリウムが含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のIII-V族化合物半導体装置。
- 上記半導体基体と上記ガラス層との間に上記半導体を構成する少くとも1元素の酸化物層を介在したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のIII-V族化合物半導体装置。

発 明 の 詳 細 を 説 明

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-4175

④公開日 昭52.(1977) 1.13

②特願昭 50-80014

②出願日 昭50.(1975) 6.30

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

7216 57
7377 57
7357 57

⑤2日本分類

9957C23
9957J4
9957G0

⑤1 Int. Cl²

H01L 21/31
H01L 33/00
H01L 47/00

本発明はガラスにてパッシベーションを施したIII-V族化合物半導体装置に関する。

III-V族化合物半導体については、その特異なバンド構造や高移動度であることなどの性質を生かした様々なデバイスについて研究が進められており、特にIII族元素としてガリウムを含むGaAs, GaP, GaAs_{1-x}P_x, Ga_{1-x}Al_xAs などについては発光ダイオードやレーザーなどの発光素子として、あるいは、ガン素子などのようなマイクロ波発振素子として広く使用されている。しかしながら、これらIII-V族化合物半導体装置には、①外部からの表面の汚染、②水分による表面の変質、③通電時の発熱や熱処理による表面の変化、④表面に印加される高電界の作用、などの原因で半導体基体表面が変質し、この結果リーク電流が増加したり発光効率が下つたりして、装置の特性が劣化するという欠点があつた。従来これに対する対策として基体表面を被覆してパッシベーションすることが考えられ、その材料としてa)エポキシ樹脂やシリコンゴムなどのような樹脂、b)

SiO_2 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 などのような酸化物、 $\text{C}(\text{Si}, \text{N})$ などのような窒化物、 $\text{d} \text{SiO}_2$, B_2O_3 あるいは P_2O_5 などを主成分とするガラス等について検討が進められている。しかしながら、パッシベーション材料として樹脂を用いた場合には、樹脂が水分を含んでいたり水分を通したりするために耐湿性が悪いこと、一般に耐熱性が悪いこと、Ⅲ-Ⅴ族半導体基体との密着性が悪いことなどの問題点があつた。また、酸化物や窒化物を用いた場合には、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体と熱膨張係数が異なるために半導体表面に熱歪を生じたり割れたりしやすいこと、同じ理由から酸化物や窒化物を厚く付けることができず、耐湿性などに問題がある、などの欠点があつた。さらに、パッシベーション材料として SiO_2 やガラスを用いた場合には熱処理時や通電時にⅢ-Ⅴ族化合物半導体中のⅢ族元素、特にガリウム、が SiO_2 やガラス中に侵入して半導体表面が荒れ逆漏れ電流が増加するという問題があつた。このように、従来用いられている材料にはそれぞれ問題があり、Ⅲ族元

ればⅢ-Ⅴ族半導体からのガリウムの侵入が著しく防止でき、パッシベーションされた半導体装置が安定になることがわかつた。また、ガラスの成分組成を変化させることによりガラスの熱膨張係数をⅢ-Ⅴ族半導体の熱膨張係数と一致させることができるため、本発明により半導体基体表面の熱歪が少く、かつ、熱処理時などに基体表面の変化の少ないガラスパッシベーションが可能となつた。

ガラス中のガリウム量は少なくともガリウムの侵入防止にある程度の効果はあるが、電極付けやボンディングなどの際に普通Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体素子にほどこされる熱処理条件(250~500℃)で素子が安定であるためには、ガリウム量として0.1原子%以上含まれていることが望ましい。また、このパッシベーション用ガラスを付けた後にZn拡散などの処理をおこなう場合には熱処理温度が普通600~750℃と高くなるためガラス中のガリウム量として0.3原子%以上であることが望ましい。一方、ガラス中のガリウム量が多くなりすぎると、ガラスの作業温度が高く

素としてガリウムの含まれたⅢ-Ⅴ族化合物半導体装置のパッシベーション材料として適当なものではなかつた。

本発明の目的は、上記した従来のパッシベーション材料の欠点をなくし、特性の安定なⅢ-Ⅴ族化合物半導体装置を提供するにある。

そして本発明の特徴とするところは、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体(その混晶を含むから成る半導体装置のパッシベーション材料として、ガリウムを含むガラス組成物を用いることを特徴としている。

本発明者達がパッシベーション用ガラス組成物の構成成分について種々検討した結果、パッシベーション用ガラスとして熱膨張係数がⅢ-Ⅴ族化合物に近いこと、作業温度(焼成温度)が低いこと、発光素子のパッシベーションの場合には光出力を大きくするために屈折率が高いこと、透明であること、等の条件を満たす必要があることから硼酸鉛系ガラス、硼硅酸鉛系ガラス、硅酸鉛系ガラス、硼硅酸亜鉛系ガラス、硼硅酸ビスマス系ガラスが使用され、その中にガリウムが含まれてい

なり過たりガラス化しにくくなつたりして、ガラス被覆工程が困難になる。このためガリウム添加量としてはガラス化しやすい組成範囲内にとどめるべきであり、また、ガラスの作業温度も900℃以下であることが望まれる。また、発光装置のパッシベーションの際にはガラスが透明であることが望ましく、このためにはガラス中のガリウム量をガラスが失透化する量以下にすることが必要である。

また、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体基体表面に Ga_2O_3 や Al_2O_3 などのように該Ⅲ-Ⅴ族半導体を構成するⅢ族元素の酸化物薄い膜を付け、この上から前述のガラス組成物を用いて被覆すれば、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体表面とガラスとの密着性が良くなつてパッシベーションにきわめて有効である。また、この際には上からガラスで被覆してあるためにⅢ族元素の酸化物の膜は熱歪が問題とならない程度に薄くすることができる。

以下、本発明を実施例に従つて説明する。

【実施例1】

液相成長により得られた大きさ0.4mm角のSiドープGaAs赤外発光ダイオード用の基体1のp側主面に一方の主電極2として、Au-Zn合金およびAu-Ge合金を、n側主面に他方の主電極3としてAu-Ge-Ni合金およびAuを蒸着した。次に、p側主面を金属ステム4上に熱圧着し、他方の主電極3にAu線5を圧着した。この発光ダイオード上に珪素 雰囲気中でガラス融解物(試料A: B₂O₃ 2~30%, SiO₂ 5~40%, Ga₂O₃ 2~10% (Gaの原子% 0.5~6%), PbO 40~80%, 試料B: B₂O₃ 2~30%, SiO₂ 5~40%, PbO 40~80%)またはGE製シリコンゴムEJC-245(試料C)を滴下して発光ダイオードを被覆し、固化してガラス層16とした。得られた試料の構造を第1図に、順方向および逆方向のV-I特性をそれぞれ第2図および第3図に示す。なお、第2図および第3図において試料Aの特性は実線で、試料Bの特性は一点鎖線で試料Cの特性は破線で示されている。第2図および第3図より明らかなように、試料Bにおいては順方

向、逆方向共に耐湿試験前後でV-I特性は不変であつた。

また、試料A、B、Cを80℃、相対湿度95%の条件で1000時間放置した所、試料Cにおいては逆方向の電流が増加した。また、上記条件で放置後、試料Cに順電流を400mA連続通電した所、発光出力の低下は第4図の破線よりも著しかった。一方、試料A、Bについては順方向逆方向共に耐湿試験前後でV-I特性は不変であつた。

〔実施例2〕

Teドープn型GaAs板上にTeドープn型GaAs_{0.95}P_{0.05}層を気相成長し、GaAs_{0.95}P_{0.05}層にZn拡散してp-n接合を形成し半導体基体7と、次に基体7をメサエッチングし、CVD法により基体表面に膜厚4μmのバツシベーション膜8を形成した。フォトエッチングの技術によりバツシベーション膜に穴あけした後、p側にAlをマスク蒸着して一方の主電極9とし、n側全面にAu-Ge-Ni合金を蒸着して他方の主電極10とし、500℃で30分熱処理して可視発光

向、逆方向共に電流が多く、ガラス融解物を滴下した際に発光ダイオード表面の温度が上昇して(約500~800℃)表面が劣化したことを示している。一方、試料Aではガラス1にガリウムが含まれているためにGaAsからガラスへのガリウムの侵入が防止され、その結果基体表面が劣化しなかつたものと考えられる。また、試料Cでは熱処理温度が150℃であるため、表面の劣化は認められなかつた。

第4図は試料A、B、Cに順電流400mAを連続通電した際の発光出力の変化を示している。図に見られるように試料C(破線)では発光出力の変化は大きく、耐湿性や耐通気性に劣るシリコンゴムではバツシベーション効果が不十分なことを示している。また、試料B(一点鎖線)においても発光出力は徐々に低下しており、通電の際の発熱などの影響で劣化が進行していることを示している。一方、試料A(実線)では発光出力の劣化はほとんど認められず、本発明のガリウムを含んだガラスによるバツシベーションの効果が明ら

ダイオードを作製した。得られたダイオードを第5図に示す。なお、バツシベーション膜としては以下の4種類の試料について実験した。試料D: B₂O₃ 20~40%, PbO 50~80%, Ga₂O₃ 2~10% (Gaの原子% 0.6~4.5%)より成るガラス、試料E: B₂O₃ 20~40%, Al₂O₃ 2~10%, PbO 5~80%より成るガラス、試料F: Ga₂O₃, 試料G: SiO₂。試料D、E、F、Gに-30℃~120℃の熱サイクル試験をおこなつた所、試料F、Gではバツシベーション膜にキレツが入つたり、膜が割れてハク離したりした。一方、試料D、Eではガラスの組成を調節して熱膨張係数をGaAs_{0.95}P_{0.05}の熱膨張係数に一致させてあるため、熱サイクル試験に対してバツシベーション膜は安定であつた。

次に、試料に順電流200mAを連続通電して、発光出力の変化を調べた。この結果、試料E、Gでは5000時間通電後の発光出力が初期値の60~70%に低下した。また、試料Fの熱サイクル試験前の試料では通電による発光出力の変化

はほとんど認められなかつたが、熱サイクル試験後の試料ではパッシベーション膜にキレツが入っているため、通電によつて発光出力はかなりの程度低下した。

一方、試料Dの熱サイクル試験前および後の試料共に通電による発光出力の変化はほとんど認められず、特性は安定であつた。

〔実施例3〕

硼硅酸鉛系ガラス中B₂O₃ 5~30%, pbO 60~85%, SiO₂ 10~40%中のGa₂O₃含量を変化させた種々のガラスを用い、実施例1と同様な方法でGaAs赤色発光ダイオードの周囲をガラスで被覆した。次に、これらの試料を用いて500℃および700℃で30分間熱処理した前後のV-I特性の変化および試料に直流400mAを3000時間連続通電した際の発光出力の変化を調べた。結果を次表に示す。

試料	ガラス中のGaの原子%	熱処理後の逆電流の変化 (at 1CV)		通電試験後の発光出力の変化
		500℃	700℃	
H	0.1~0.03	+800~1000%	+2000~3500%	-25~40%
I	0.1~0.2	+15~20%	+100~200%	-8~10%
J	0.3~0.5	+5~10%	+15~30%	-5~8%
K	1.0~3.0	+3~8%	+7~10%	-3~8%
L	4.0~6.0	+3~8%	+5~9%	-3~8%
M	6.0~8.0	+3~8%	+5~9%	-2~6%
N	12.0~15.0	-	-	-
O	20.0~30.0	-	-	-

表に見られるように、ガリウムを殆んど含まないガラスでパッシベーションした試料Hでは熱処理により逆方向のもれ電流は大きく増加しており、また、通電による発光出力の変化は大きい。一方、試料Iは500℃の熱処理に対してかなり安定であるが、700℃で熱処理すると逆流の変化は大きくなる。一方、試料J~Mは熱処理に対して安定である。また、試料I~Mは熱処理および通電試験に対してきわめて安定である。なお、試料N

ではガラス中のGa₂O₃量が多いためガラスの作業温度が高くなり、ガラス被覆時の素子表面温度が高くなつた(900℃以上)。このため、ガラス被覆後の素子特性は第2図および第3図の試料B(一点鎖線)と同様な特性を示した。これは高温のため素子表面からリンが揮散して表面が劣化したものと考えられる。また、試料Mではガラス中のGa₂O₃量が多いため被覆後の冷却時にガラスが失透し、このためガラス被覆後の素子の発光出力は試料I~Lよりも低かつた。さらに試料OではGa₂O₃の量が多すぎてガラス化しなかつた。

〔実施例4〕

Siドープn型GaAs基板上にSiドープn型Ga_{0.4}Al_{0.6}As層を液相成長させ、これにZnを拡散してp-n接合を形成し、実施例2と同様な方法でメサ型発光ダイオードを形成した。この際使用したパッシベーション膜は以下の通りである。試料P：素子表面を熱過酸化水素処理することにより形成された酸化膜(厚さ：500Å)

試料Q：Al₂O₃ CVD膜(厚さ：1000Å)

試料Pのパッシベーション膜上にSiO₂ 20~40%, Ga₂O₃ 5~10%, pbO 60~80%(Gaの原子% 2~5.5%)から成る、ガラス膜(厚さ2μ)を付けたもの、試料S：1000ÅのAl₂O₃ CVD膜上にSiO₂ 20~40%, Ga₂O₃ 5~10%, pbO 60~80%から成るガラス膜(厚さ2μ)を付けたもの。

試料p、Qに実施例2と同様な熱サイクル試験をおこなつた結果パッシベーション膜は安定であつた。しかしながら、これらの試料は耐湿性に劣っており、80℃、相対湿度95%の条件で1000時間放置した結果、逆方向のもれ電流が増加した。一方、試料R、Sにおいてはガラス膜と素子表面との密着性がきわめてすぐれており、熱サイクル試験結果、耐湿試験結果共にきわめて安定であつた。

〔実施例5〕

実施例1と同様な方法でGaAs赤外発光ダイオードの表面をガラスパッシベーションした。使用

したガラスは以下の通りである。試料P: B_2O_3 2~30%、 SiO_2 5~40%、 PbO 0~10%、 ZnO 30~60%、試料Q: B_2O_3 2~30%、 SiO_2 5~40%、 PbO 0~10%、 ZnO 30~60%、 Ga_2O_3 2~10% (Ga の原子% 0.4~3.7%)、試料R: B_2O_3 4~30%、 SiO_2 5~30%、 PbO 0~10%、 Bi_2O_3 40~70%、試料S: B_2O_3 4~30%、 SiO_2 5~30%、 PbO 0~10%、 Bi_2O_3 40~70%、 Ga_2O_3 2~10% (Ga の原子% 0.5~5%)。これらの試料を AsH_3 雰囲気中で650℃3hr加熱したところ試料PおよびRにおいては順方向、逆方向共にリーク電流が増加した。一方、試料QおよびSにおいては熱処理によつて特性は有意な変化は示さなかつた。

以上説明したように、本発明は以下の効果を有している。

- (1) III-V族化合物半導体からガラス層へのガリウムの侵入が防止されるため、半導体基体表面が熱処理や通電試験に対して安定である。

- (2) ガラス組成を調節してIII-V族化合物半導体と熱膨張係数を一致させることができるため、半導体基体表面とパッシベーション膜としてのガラス層との密着性が良く、耐熱衝撃性や耐湿性がすぐれている

図面の簡単な説明

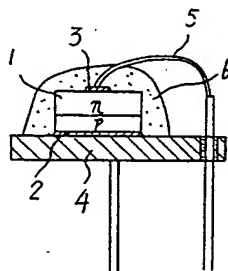
第1図は本発明III-V族化合物半導体装置の一実施例を示す概略断面図、第2図、第3図及び第4図は本発明装置と従来装置とを順方向、逆方向のV-I特性及び通電時間と発光強度との関係において比較するための曲線図、第5図は本発明の他の実施例を示す概略断面図である。

符 号 の 説 明

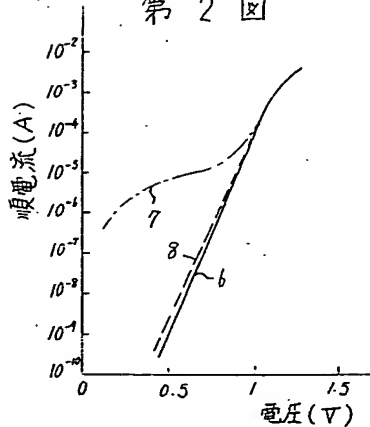
- 1 半導体基体
2、3 主電極
6 ガラス層

代理人 弁理士 高橋明夫

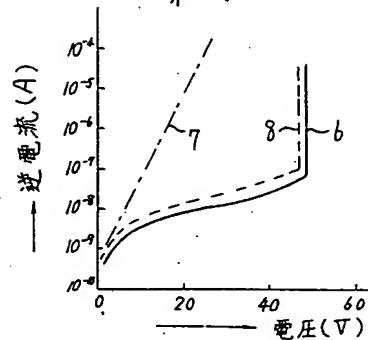
第1図



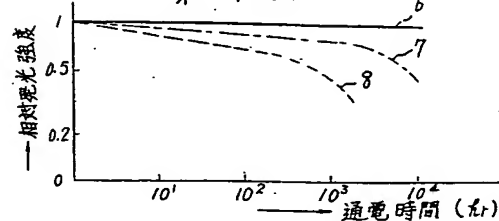
第2図



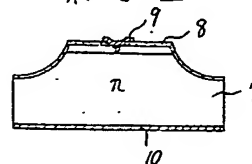
第3図



第4図



第5図



添附書類の目録

- (1) 明 書 1 通
 (2) 図 面 1 通
 (3) 考 件 状 1 通
 (4) 特 許 願 別 本 1 通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

〒100 東京都千代田区幸町3丁目1番1号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内
 氏 名 栗 原 保 敏
 住 所 同 上
 氏 名 小 杉 哲 夫